

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 2 5 日
Date of Application:

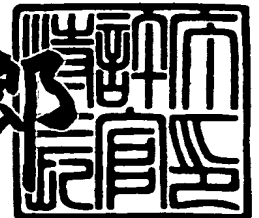
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 4 1 5 6 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 4 1 5 6 5]

出 願 人 日 東 電 工 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



【書類名】 特許願

【整理番号】 MAC-11010

【提出日】 平成14年11月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 6/10

【発明の名称】 三次元ポリイミド光導波路の製造方法

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 宗 和範

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 内藤 龍介

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 望月 周

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 日野 敦司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 堀池 美華

【特許出願人】

【識別番号】 000003964

【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079120

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧野 逸郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011914

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9103014

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

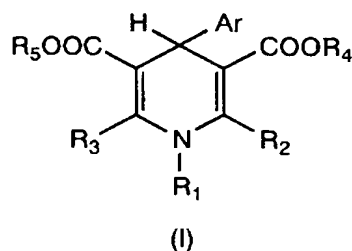
【発明の名称】 三次元ポリイミド光導波路の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) テトラカルボン酸二無水物とジアミンとから得られるポリアミド酸と、
 (b) このポリアミド酸 100 重量部に対して、一般式 (I)

【化 1】



(式中、Ar は 1, 4-ジヒドロピリジン環への結合位置に対してオルソ位にニトロ基を有する芳香族基を示し、R₁ は水素原子又は炭素原子数 1～3 のアルキル基を示し、R₂、R₃、R₄ 及び R₅ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数 1 又は 2 のアルキル基を示す。)

で表される 1, 4-ジヒドロピリジン誘導体を 0.5 重量部以上、10 重量部未満を含有するポリアミド酸膜の内部に集光点を相対移動させながらレーザー光を照射した後、このポリアミド酸膜を加熱し、ポリアミド酸をイミド化して、かくして、形成されたポリイミド膜内に屈折率の変化した連続した領域をコアとして有する光導波路を得ることを特徴とする三次元ポリイミド光導波路の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、三次元ポリイミド光導波路の製造方法に関し、詳しくは、感光剤を配合したポリアミド酸膜内に、集光点を相対移動させながら、低出力のレーザー光を照射することによって、ドライプロセスによることなく、容易に三次元ポリイミド光導波路を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

光ファイバの開発による光通信システムの実用化に伴い、光導波路構造を用いた多種多様な光通信用デバイスの開発が求められている。一般に、光導波路材料に要求される特性としては、光伝搬損失が小さいこと、耐熱性と耐湿性を有すること、屈折率と膜厚を制御できること等を挙げることができる。これらの要求に対して、従来、主として、石英系の光導波路が検討されてきている。

【0003】

しかし、WDM通信をはじめとする光ファイバ網の構築には、種々のデバイス作製の低コスト化が必須であるので、量産性があり、しかも、大面積加工が可能なポリマー材料を光導波路用材料に適用すべく、近年、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリスチレンをはじめとする有機系材料が検討されている。しかし、このようなポリマーでは、レーザダイオード、フォトダイオード等とハイブリッド集積する場合に、半田リフロー工程における耐熱性が十分でないこと等から、利用範囲が非常に限られる欠点がある。ここに、ポリイミド樹脂系の材料は、多くの高分子材料のなかでも、最も高い耐熱性を有しているので、最近になって、光導波路用材料として注目を集めている。

【0004】

従来、ポリイミド樹脂からなる光回路は、一般に、次のようなドライプロセスによって形成されている。即ち、先ず、ポリイミド樹脂前駆体であるポリアミド酸をN, N-ジメチルアセトアミドやN-メチル-2-ピロリドン等の極性溶媒中に溶解させて、ポリアミド酸ワニスとし、これをスピコート法やキャストイング法によって基板上に塗布し、加熱して、溶剤を除去すると共に、ポリアミド酸を閉環、イミド化させて、ポリイミド樹脂膜を形成し、次いで、酸素プラズマ等を用いた選択イオンエッチング(RIE、Reactive Ion Etching)法によってパターンを形成する。

【0005】

しかし、このように、ポリイミド樹脂膜を選択イオンエッチングしてパターン形成する従来のドライプロセスによれば、光回路の形成に長時間を要するのみな

らず、加工領域に制限があるので、低コスト化の問題は解決されていない。また、このようなドライプロセスによれば、形成されるパターンの壁面（側面）が平坦でないので、光回路に光を導波する際に散乱損失が大きくなる。

【0006】

光導波路に要求される損失以外の他の特性としては、光学機能部品との接続が良好で、しかも、小型化できるということが挙げられる。光通信、光計測、光記録等の光利用分野において、光路のスイッチング、分岐、結合や、光波の偏光、増幅、干渉、回折等を目的として、数多くの光学機能部品が使用されている。これらの光学機能部品は、予め、独立的に機能付与された個々の部品を製作した後、これらの光学部品を組み合わせ、目的とするシステムが構築される。このような光利用分野においても、電子利用分野と同様に、今後、光学装置の高密度や三次元積層による高集積システム化、小型システム化等の方向に向かうことが予測される。従って、光学機能部品のユニット化やモジュール化技術の開発が求められている。

【0007】

光学機能部品は、一般に、無機ガラスや金属酸化物、プラスチック材料等の材料で構成された精密部品であるので、ユニット化やモジュール化工程において、熱、圧力、反応性ガス等による作用は、可能な限り、時間的、空間的に限定することが望まれている。光を利用した加工方法は、本質的に任意の部位への加工に適した手段であり、高分子材料（プラスチック材料）を利用することにより、容易に光加工できる可能性がある。

【0008】

具体的には、高分子材料は、熱伝導性が低いという特徴を有しているので、蓄熱しやすい傾向がある。即ち、高分子材料は、その熱運動が無機ガラス材料に比べて容易に起こり、運動や反応に必要な熱量が少なくすむので、無機ガラス材料に比べて、比較的低い照射エネルギーでも誘起構造が形成される可能性がある。従って、特に超短パルスレーザーを用いた高分子材料の誘起構造の形成は、無機ガラスに比べて、低エネルギーのレーザー光の照射によって、任意の部位で且つその場で(in situ) 形成できる利点を有している。

【0009】

一方、小型化に関しては、光導波路を三次元的に製作する、所謂三次元光導波路が既に知られている。従来、高分子材料からなる三次元光導波路の製造方法としては、グレイマスクやシャドーマスクを用いる方法や、レーザー光による方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0010】

しかしながら、上述したグレイマスクやシャドーマスクを用いる方法においては、クラッド材とコア材を別々に形成する必要があるのみならず、RIE加工を用いなければならず、生産性が低い問題がある。また、上記レーザー光による方法は、プロセス自体が簡単であり、しかも、円形の断面をもつコアを形成することができる利点はあるものの、ポリマー自体を改質させるために非常に出力の大きいレーザーを用いなければならないという制約がある。

【0011】

【特許文献1】特開2002-14246号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、従来のポリイミド光導波路の形成、特に、三次元ポリイミド光導波路の形成における上述した問題を解決するために鋭意研究した結果、ポリアミド酸に感光剤を配合した感光性ポリアミド酸膜内に、ポリアミド酸に対しては透明であるが、感光剤のみに反応する程度の低出力レーザー光を、その集光点を相対移動させながら、照射した後、ポリアミド酸をイミド化すれば、照射部と非照射部との間に屈折率に有効な差異を有せしめることができ、かくして、三次元ポリイミド光導波路を容易に形成することができることを見出して、本発明を完成するに至ったものである。

【0013】

従って、本発明は、感光剤を配合したポリアミド酸膜内に低出力のレーザー光を集光して照射することによって、ドライプロセスによることなく、容易に三次元ポリイミド光導波路を製造する方法を提供することを目的とする。

【0014】

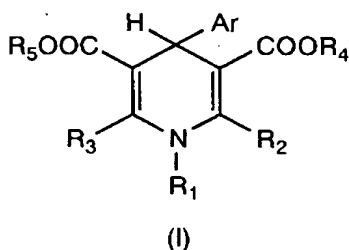
【課題を解決するための手段】

本発明によれば、

- (a) テトラカルボン酸二無水物とジアミンとから得られるポリアミド酸と、
- (b) このポリアミド酸 100 重量部に対して、一般式 (I)

【0015】

【化 2】



【0016】

(式中、Ar は 1, 4-ジヒドロピリジン環への結合位置に対してオルソ位にニトロ基を有する芳香族基を示し、R₁ は水素原子又は炭素原子数 1～3 のアルキル基を示し、R₂、R₃、R₄ 及び R₅ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数 1 又は 2 のアルキル基を示す。)

で表される 1, 4-ジヒドロピリジン誘導体を 0.5 重量部以上、10 重量部未満を含有するポリアミド酸膜の内部に集光点を相対移動させながらレーザー光を照射した後、このポリアミド酸膜を加熱し、ポリアミド酸をイミド化して、かくして、形成されたポリイミド膜内に屈折率の変化した連続した領域をコアとして有するポリイミド光導波路を得ることを特徴とする三次元ポリイミド光導波路の製造方法が提供される。

【0017】

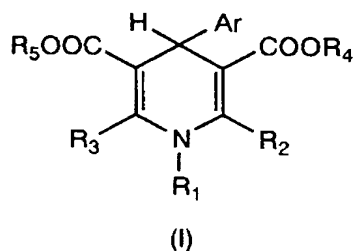
【発明の実施の形態】

本発明において、感光性ポリアミド酸は、

- (i) テトラカルボン酸二無水物とジアミンとから得られるポリアミド酸と、
- (ii) 一般式 (I)

【0018】

【化3】



【0019】

(式中、Arは1, 4-ジヒドロピリジン環への結合位置に対してオルソ位にニトロ基を有する芳香族基を示し、R₁は水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を示し、R₂、R₃、R₄及びR₅はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1又は2のアルキル基を示す。)

で表される1, 4-ジヒドロピリジン誘導体からなる感光剤とからなるものである。

【0020】

本発明において、上記テトラカルボン酸二無水物としては、特に、限定されるものではないが、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン酸二無水物等を挙げることができる。

【0021】

しかし、本発明によれば、上記テトラカルボン酸二無水物としては、特に、分子内にフッ素原子を含有するもの(以下、フッ素置換テトラカルボン酸二無水物という。)が好ましい。このようなフッ素置換テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリ

フルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物、(トリフルオロメチル) ピロメリット酸二無水物、ジ(トリフルオロメチル) ピロメリット酸二無水物、ジ(ヘプタフルオロプロピル) ピロメリット酸二無水物等を挙げることができる。

【0022】

他方、上記ジアミンとしては、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル) プロパン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル等を挙げることができる。

【0023】

しかし、テトラカルボン酸二無水物におけると同様に、本発明によれば、上記ジアミンとしては、特に、分子内にフッ素原子を含有するもの(以下、フッ素置換ジアミンという。)が好ましい。このようなフッ素置換ジアミンとしては、例えば、2, 2'-ビス(トリフルオロメトキシ)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TFMOB)、3, 3'-ジアミノ-5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BAAF)、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(HFBAPP)、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TFMB)、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BIS-AP-AF)、2, 2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BIS-AT-AF)、2, 2'-ジフルオロベンジジン(FBZ)、4, 4'-ビス(アミノオクタフルオロ)ビフェニル、3, 5-ジアミノベンゾトリフルオライド、1, 3-ジアミノ-2, 4, 5, 6-テトラフルオロベンゼン等を挙げることができる。

【0024】

本発明によれば、上記ポリアミド酸は、上述したようなテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを常法に従って反応させることによって得ることができる。即ち、例えば、窒素雰囲気下、ジアミンを適宜の有機溶媒に溶解させた溶液にこのジアミンと等モル量のテトラカルボン酸二無水物を加え、室温にて、5～20時間程度、攪拌すれば、ポリアミド酸を粘性のある溶液として得ることができる。

【0025】

上記溶媒としては、従来より、ポリアミド酸の製造に用いられるものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）やN-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の極性溶媒が好ましく用いられ、特に、熱分解せず、透明性にすぐれるという点から、DMAcが好ましく用いられる。

【0026】

本発明において用いる感光性ポリアミド酸は、このようなポリアミド酸100重量部に対して、前記一般式（I）で表される1，4-ジヒドロピリジン誘導体を感光剤として、0.5重量部以上、10重量部未満を含む。

【0027】

上記感光剤の具体例として、例えば、1-エチル-3，5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1，4-ジヒドロピリジン、1-メチル-3，5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1，4-ジヒドロピリジン、1-プロピル-3，5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1，4-ジヒドロピリジン、1-プロピル-3，5-ジエトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1，4-ジヒドロピリジン等を挙げることができる。

【0028】

しかし、本発明によれば、上述した種々の感光剤のなかでも、特に、コストとC-H結合による光吸収が少ないという点から、1-エチル-3，5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1，4-ジヒドロピリジン（以下、EDHPという。）が好ましく用いられる。

【0029】

このような1, 4-ジヒドロピリジン誘導体は、例えば、置換ベンズアルデヒドとその2倍モル量のアルキルプロピオレート（プロパルギル酸アルキルエステル）と相当する第1級アミンとを氷酢酸中で還流下に反応させることによって得ることができる（Khim. Geterotsikl. Soed., pp. 1067-1071, 1982）。

【0030】

本発明によれば、このような感光剤は、前記ポリアミド酸100重量部に対して、0.5重量部以上、10重量部未満の範囲で用いられる。前記ポリアミド酸100重量部に対して、感光剤を10重量部以上用いて、感光性ポリアミド酸とすれば、これより得られるポリイミド樹脂が近赤外領域において光吸収するようになる。しかし、上記感光剤の配合割合が前記ポリアミド酸100重量部に対して、0.5重量部未満では、得られる感光性ポリアミド酸にレーザー照射し、イミド化しても、レーザー照射部と非照射部との間に光導波路構造の形成を可能とするような屈折率差を与えることができない。

【0031】

次に、上述したような感光性ポリアミド酸を用いる本発明による三次元ポリイミド光導波路の製造方法について説明する。

【0032】

図1に示すように、先ず、適宜の基板1上に形成した感光性ポリアミド酸膜2を精密ステージ3上に載置し、上記ポリアミド酸膜の内部の所定の部位にレンズ4を介して集光点を相対移動させながらレーザー光5を照射し、これによって、その照射部位の屈折率を非照射部位の屈折率よりも大きくする屈折率変化を生じさせる。

【0033】

上記基板1は、特に限定されるものではなく、ガラス基板、シリコンウエハ、金属膜、プラスチックフィルム、ガラスエポキシ基板、プリント配線板、フレキシブル回路基板等、感光性ポリアミド酸を塗布することができるものであれば、どのようなものでも用いることができる。しかし、予め、感光性ポリアミド酸からなる膜を用意することができるのであれば、基板は必ずしも必要でない。

【0034】

感光性ポリアミド酸を基板の表面に塗布する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、スピンコート法やキャスト法等の一般的な成膜方法を用いることができる。塗布した後は、60～120℃程度の温度で初期乾燥させて、上記感光性ポリアミド酸膜を形成させる。このポリアミド酸膜の厚みは、特に限定されるものではないが、内部に三次元光導波路を形成するために、通常、3～2000 μm の範囲にあることが好ましい。

【0035】

このような感光性ポリアミド酸膜を加工するために用いるレーザーとしては、感光性ポリアミド酸膜に含まれる前記感光剤を感光させるものであれば、特に制限されることなく、例えば、パルス幅が 10^{-15} ～ 10^{-12} 秒のパルスレーザーを用いることができる。なかでも、パルス幅が 10^{-15} 秒のオーダーのパルスレーザーが好ましく、より具体的には、パルス幅が 10×10^{-15} 秒から 500×10^{-15} 秒、好ましくは、 50×10^{-15} 秒から 300×10^{-15} 秒程度であるパルスレーザーが好適である。パルス幅が 10^{-15} 秒～ 10^{-12} 秒であるパルスレーザーは、例えば、チタン・サファイア結晶を媒質とするレーザーや色素レーザーを再生、増幅して得ることができる。

【0036】

パルスレーザーにおいて、その繰り返し周波数は、例えば、1 Hz から 80 MHz の範囲であり、好ましくは、10 Hz から 500 kHz の範囲である。

【0037】

本発明において、パルスレーザーの平均出力又は照射エネルギーは、特に制限されず、目的とするコアの大きさや、照射部（コア）と非照射部（クラッド）との所要の屈折率の差等に応じて適宜に選択することができるが、通常、1～500 mW の範囲であり、好ましくは、5～300 mW の範囲であり、最も好ましくは、10～100 mW 範囲である。このように、本発明によれば、パルスレーザー光の照射エネルギーは低くてもよい。

【0038】

特に、本発明によれば、照射波長が約 800 nm のチタン・サファイア・フェ

ムト秒パルスレーザーによる2光子吸収を好ましく利用することができる。即ち、上記チタン・サファイア・フェムト秒パルスレーザーによる2光子吸収を用いれば、約400nm付近の波長エネルギーをレーザー光の焦点の近傍に効率よく発生させることができ、かくして、レーザー光の焦点の近傍の感光剤のみを反応させることができ、他方、焦点近傍以外の感光剤には影響を生じさせず、このように、ポリアミド酸自体へのパルスレーザー光照射による熱的な影響を抑制又は防止することができるので好ましい。

【0039】

また、本発明によれば、パルスレーザーの照射スポット径も、特に制限されるものではなく、目的とするコアの大きさや非照射部（クラッド）との所要の屈折率差、レンズの大きさや開口数又は倍率等に応じて適宜選択することができ、例えば、0.1～10 μ m程度の範囲から選択することができる。

【0040】

本発明によれば、コアの大きさ、形状、屈折率変化の程度等は、レーザー光の照射時間、レーザー光の焦点位置の移動方向やその速度、プラスチック材料の材質の種類、レーザー光のパルス幅の大きさや照射エネルギーの大きさ、レーザー光の焦点を調整するためのレンズの開口数や倍率等により適宜調整することができる。

【0041】

このように、本発明によれば、レンズを利用して、パルスレーザーをポリアミド酸膜の所定の部位に集光して照射しながら、その集光点を相対移動させることによって、ポリアミド酸膜中において、非照射部位に比べて、屈折率が大きくなるように屈折率変化した連続した所定の三次元形状を有する領域、即ち、コア前駆体6を形成することができる。

【0042】

レーザーの集光点（焦点）位置の移動は、レーザー及びレンズに対するポリアミド酸膜の相対位置を動かせることにより、例えば、レーザー及びレンズか、及び／又はポリアミド酸膜を移動させることにより行うことができる。具体的には、例えば、二次元又は三次元の方に精密に移動させることができるステージ上

にポリアミド酸膜を有する被露光体を載置し、パルスレーザー発生装置及びレンズをポリアミド酸膜に対して焦点が合うように固定した後、ステージを移動させ、焦点位置を移動させることによって、ポリアミド酸膜内の任意の部位に目的とする形状のコアが得られるような屈折率変化を連続して生じさせることができる。

【0043】

本発明において、このようなコア前駆体の径又は幅や長手方向の形状、その横断面形状等の形状は、特に制限されないが、例えば、コア前駆体の径又は幅は、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度の範囲が適当である。他方、コア前駆体の長手方向の形状は、直線状であってもよく、また、屈曲し、又は屈折している形状であってもよく、更には、直線状と屈曲又は屈折している形状とが組み合わせられた形状であってもよい。コア前駆体の長手方向の長さも特に制限されない。また、コア前駆体の横断面の形状は、例えば、略円形状、略多角形状（例えば、略四角形状等）であってもよい。

【0044】

本発明によれば、コア前駆体は連続的に形成されていれば、その大きさや形状は、コア前駆体の全体にわたって同じである必要はない。また、1つの三次元導波路構造体において、コア前駆体の数は、特に制限されず、単数であってもよく、複数であってもよい。内部に複数のコア前駆体を有している構造体では、適度な間隔を隔ててコア前駆体を積層したような積層構造とすることも可能である。1つの構造体の内部に複数のコア前駆体が設けられている場合、それらの間隔は、任意に選択することができる。前記コア前駆体の間隔は、 $5 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。構造体の内部に設けられたコア前駆体5間の間隔が $5 \mu\text{m}$ 未満であると、光導波路の作製時にコア前駆体同士が融合して、独立した複数の光導波路とすることができない場合がある。

【0045】

このように、本発明では、感光性ポリアミド酸膜中にパルスレーザー光をその焦点を絞って照射しながら、その焦点位置を相対移動させるという簡単な操作に

よって、非照射部位よりも屈折率が大きくなった照射部位を連続した領域として形成することができ、かくして、ポリアミド酸膜の任意の部位に連続した三次元のコア前駆体を容易に形成することができる。

【0046】

このように、ポリアミド酸膜にレーザー光を集光し、照射して、コア前駆体を形成しても、パルスレーザー光の非照射部のポリアミド酸膜には何ら物理的、化学的な変化はなく、その屈折率はパルスレーザー光の照射部より小さいので、ポリアミド酸をイミド化した後、上記非照射部は、光導波路のクラッドとして機能する。

【0047】

このように、ポリアミド酸膜中にコア前駆体を形成した後、ポリアミド酸を加熱し、イミド化することによって、図1に示すように、ポリイミド樹脂膜7内に三次元のコア8を有するポリイミド光導波路を得ることができる。ポリアミド酸を加熱して、イミド化するには、通常、真空下又は窒素雰囲気下に300～400℃の範囲の温度に加熱すればよい。

【0048】

本発明による三次元ポリイミド光導波路は、例えば、光スイッチング部品、光分合波部品、波長変換フィルター、光アイソレータ、光サーキュレータ、光コネクタ、光外部変調器等に接合して用いることができる。

【0049】

【発明の効果】

本発明によれば、このように、ポリアミド酸に感光剤を配合してなる感光性ポリアミド酸膜内にレーザー光を集光しながら、その焦点を相対移動させることによって、低出力のレーザ照射によっても、容易に三次元ポリイミド光導波路を形成することができる。

【0050】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0051】

実施例 1

窒素雰囲気下、500 mL 容量セパラブルフラスコ内で 2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル (TFMB) 16.0 g (0.05 モル) を N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 152.8 g に溶解させて溶液を調製した。攪拌しながら、この溶液に 2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA) 22.2 g (0.05 モル) を加えた後、室温で 24 時間攪拌して、ポリアミド酸の溶液を調製した。更に、このポリアミド酸の溶液に感光剤 (EDHP) 1.53 g (ポリアミド酸固形分 100 重量部に対して 4.0 重量部) を加えて、感光性ポリアミド酸溶液 (以下、感光性ポリアミド酸ワニスという。) を得た。

【0052】

厚み 1.0 mm の合成石英ガラス基板上に上記感光性ポリアミド酸ワニスをスピンコート法にて塗布し、90℃で約 15 分間乾燥させて、基板上に乾燥後の厚み 30 μm のポリアミド酸膜を有する被露光体を得た。

【0053】

この被露光体をステージ上に載置し、図 1 に示したように、上記感光性ポリアミド酸膜の表面から深さ約 10 μm の位置を焦点として、チタン・サファイア・フェムト秒パルスレーザー装置及び対物レンズ (倍率 10 倍) を使用して、超短パルスレーザー (照射波長 800 nm、パルス幅 150×10^{-15} 秒、繰り返し 200 kHz) を照射エネルギー (平均出力) 30 mW、照射スポット径約 10 μm の条件で照射しながら、被露光体をレーザー光の照射方向と直角の方向に移動速度約 500 $\mu\text{m}/\text{秒}$ で 20 秒間、直線状に相対移動させた。

【0054】

この後、上記レーザー光照射後のポリアミド酸膜を真空雰囲気下、360℃で 2 時間加熱し、イミド化 (硬化) を完結させて、ポリイミド膜中に 10 mm 長さの光導波路を得た。この光導波路の両端から 1 mm の部位をダイシング装置によって切断し、端面加工を行った後、波長 1550 nm の光をシングルモードファイバを通して光導波路コアに入射させて、コア内を光が伝搬することを確認した。

【0055】

実施例 2

実施例 1 で調製した感光性ポリアミド酸ワニスを厚み 1.0 mm の合成石英ガラス基板上にスピンコート法にて塗布し、90℃で約 15 分間乾燥させて、基板上に乾燥後の厚み 50 μ m のポリアミド酸膜を有する被露光体を得た。

【0056】

この被露光体をステージ上に載置し、図 1 に示したように、感光性ポリアミド酸膜の表面から深さ約 40 μ m にある底面を焦点として、チタン・サファイア・フェムト秒パルスレーザー装置及び対物レンズ（倍率 10 倍）を使用して、超短パルスレーザー（照射波長 800 nm、パルス幅 150×10^{-15} 秒、繰り返し周波数 200 kHz）を照射エネルギー（平均出力）30 mW、照射スポット径約 10 μ m の条件で照射しながら、基板表面と平行な面から約 10 度の傾きで厚み方向に上昇するように相対移動速度約 500 μ m/秒で 5 秒間、次に基板の表面と平行な方向に相対移動速度約 500 μ m/秒で 10 秒間、更に、基板の表面と平行な面から約 10 度の傾きで厚み方向に上昇するように相対移動速度約 500 μ m/秒で 5 秒間、相対移動させた。

【0057】

この後、上記レーザー光照射後のポリアミド酸膜を真空雰囲気下、360℃で 2 時間加熱し、イミド化（硬化）を完結させて、ポリイミド膜中に屈曲した三次元構造を有する光導波路を得た。実施例 1 と同様にして、この光導波路の端面加工を行い、光導波路コアに波長 1550 nm の光をシングルモードファイバを通して入射させて、コア内を光が伝搬することを確認した。

【0058】

比較例 1

実施例 1 で調製したポリアミド酸ワニスに感光剤（EDHP）を加えることなく、ポリアミド酸ワニスをそのまま用いた以外は、実施例 1 と同様にして、光導波路を製作しようと試みた。しかし、ポリアミド酸膜にレーザー光を照射した後も、ポリアミド酸のイミド化の完結後も、いずれもレーザー照射部位に屈折率変

化が生じず、コア（前駆体）を形成することができなかった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の三次元ポリイミド光導波路の製造方法の一例を示す模式図である。

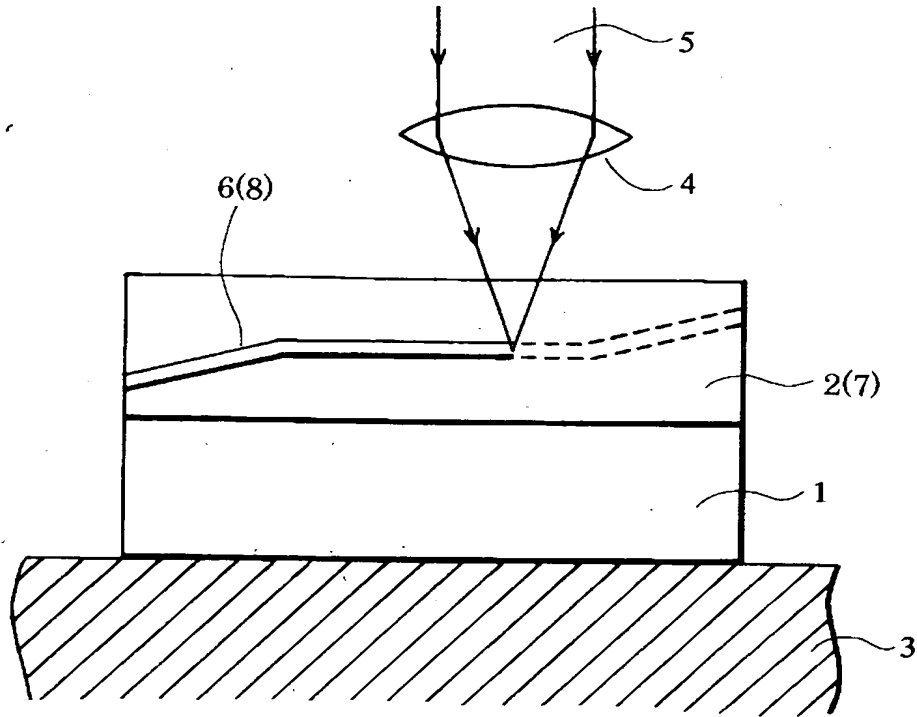
【符号の説明】

- 1…基板
- 2…感光性ポリアミド酸膜
- 3…精密ステージ
- 4…レンズ
- 5…レーザー光
- 6…コア前駆体
- 7…ポリイミド膜
- 8…コア

【書類名】

図面

【図 1】



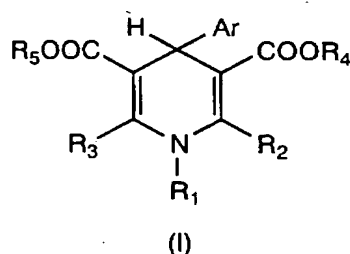
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】感光剤を配合したポリアミド酸膜内にその集光点を相対移動させながら、低出力のレーザー光を照射することによって、ドライプロセスによることなく、三次元ポリイミド光導波路を容易に製造する方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 (a) テトラカルボン酸二無水物とジアミンとから得られるポリアミド酸と、 (b) このポリアミド酸 100 重量部に対して、一般式 (I)

【化 1】



(式中、Ar は 1, 4-ジヒドロピリジン環への結合位置に対してオルソ位にニトロ基を有する芳香族基を示し、R₁ は水素原子又は炭素原子数 1～3 のアルキル基を示し、R₂、R₃、R₄ 及び R₅ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数 1 又は 2 のアルキル基を示す。)

で表される 1, 4-ジヒドロピリジン誘導体を 0.5 重量部以上、10 重量部未満を含有するポリアミド酸膜の内部に集光点を相対移動させながらレーザー光を照射した後、このポリアミド酸膜を加熱し、ポリアミド酸をイミド化して、かくして、形成されたポリイミド膜内に屈折率の変化した連続した領域をコアとして有する三次元ポリイミド光導波路を得る。

【選択図】 なし

特願 2002-341565

出願人履歴情報

識別番号

[000003964]

1. 変更年月日 1990年 8月31日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
氏 名 日東電工株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月13日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
氏 名 日東電工株式会社